# I. Beitrag zur Synthese der Lackmusfarbstoffe.

# II. Untersuchung einiger antiker Gläser und Bronzen.

Inaugural-Dissertation

zur

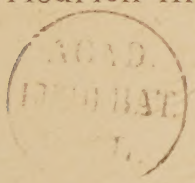
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

**Paul Roters**
aus Cöln a. Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Januar 1907.

**Erlangen.**
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1907.

115

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Lenk.
Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549821_0065

## I. Beitrag zur Synthese der Lackmusfarbstoffe.

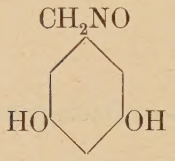
Im Jahre 1897 fand F. Henrich[1]), daß das bei der Reduktion des Mononitrosoorcins erhaltene salzsaure Amidoorcin in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oxydiert wird und hierbei in ein Gemisch von Farbstoffen übergeht. Diese Farbstoffe kann man durch Ansäuern der alkalischen Lösung abscheiden. Nach dem Trocknen stellen sie eine kantharidenglänzende Masse dar und lassen sich durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der in Alkohol lösliche Teil besitzt einige Ähnlichkeit mit den Orceinfarbstoffen, der unlösliche Teil gleicht dem Lackmusfarbstoff aufs genaueste.

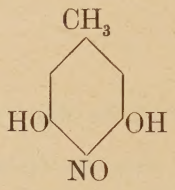
Um nun einen Einblick in die chemische Struktur dieser Farbstoffe zu gewinnen, war es zunächst von größtem Interesse, die Konstitution des Nitrosoorcins und gleichzeitig des Amidoorcins festzustellen.

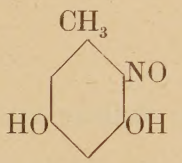
Läßt man ein Molekül salpetrige Säure auf Orcin in alkalischer Lösung einwirken, so entsteht ein Salz des Mononitrosoorcins. Aus diesem erhält man nach dem Ansäuren je nach den Versuchsbedingungen $\alpha$- oder $\beta$-Nitrosoorcin. Wie F. Henrich[2]) zeigte, geben beide Nitrosoverbindungen bei der Reduktion ein und

1) Ber. XXX, p. 1104. Monatsh. 1898.
2) Ber. XXIX, p. 989.

dasselbe Amidoorcin. Die Konstitution des Nitrosoorcins muß nun einer der folgenden drei Formeln (oder deren tantomeren Formeln) entsprechen:

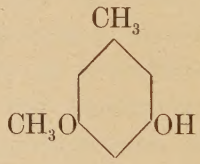
I. 

II. 

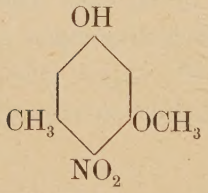
III. 

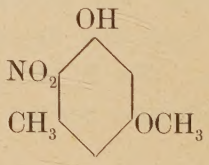
I. ist sehr unwahrscheinlich und wird dadurch direkt ausgeschlossen, dass das Amidoorcin Orthokondensationsprodukte zu geben vermag. Es kommen also noch die beiden Formeln II. und III. in Betracht. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es F. Henrich und G. Nachtigall[1]) beim Studium der Nitrierung des Orcinmonomethyläthers die Konstitution des Amidoorcins zu bestimmen.

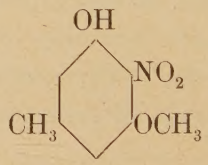
Bei der Nitrierung des Orcinmonomethyläthers



war die Möglichkeit von drei Mononitroderivaten gegeben, nämlich:

IV. 

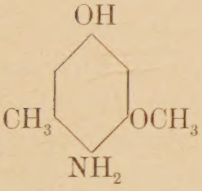
V. 

VI. 

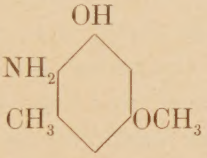
1) Ber. XXXVI, p 889.

Tatsächlich erhielt Nachtigall aber nur zwei Mononitroderivate, welche er als flüchtigen ($\alpha$-) und als nichtflüchtigen ($\beta$-) Nitroorcinäther bezeichnete. Für ihre Konstitution kamen zwei der obigen drei Formeln IV., V. und VI in Betracht. Daß wirklich zwei isomere Nitrokörper vorlagen, zeigte sich bei der Reduktion, wo zwei ganz verschiedene Amidoorcinmonomethyläther erhalten wurden. Für diese Amidokörper kamen entsprechend den obigen drei Nitroformeln wieder zwei der folgenden drei Formeln in Betracht:

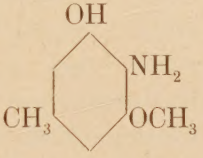
VII.




VIII.




IX.

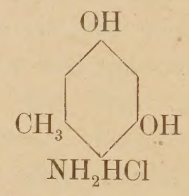



Wenn man nun in diesen drei Formeln die Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe verwandelt, so ergibt sich, dass VII. und VIII. ein und dasselbe Amidoorcin, VII. und IX. und ebenso VIII. und IX. aber zwei untereinander verschiedene Amidoorcine liefern müssen.

Als nun die Reduktionsprodukte des mit Wasserdämpfen flüchtigen und des nichtflüchtigen Mononitroderivates des Orcinmonomethyläthers mit konz. Salzsäure auf 160° erhitzt wurden, spaltete sich Chlormethyl ab, und Nachtigall erhielt in beiden Fällen ein und dasselbe Amidoorcin. Dieses Amidoorcinchlorhydrat war nun in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Reduktionsprodukt von $\alpha$- und $\beta$-Nitrosoorcin. Das salzsaure Amidoorcin, aus dem sich ähnliche Farb-

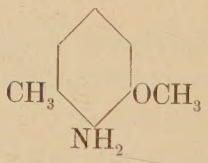
stoffe wie Lackmus und Orseille gewinnen lassen, hat somit die Formel:

X.

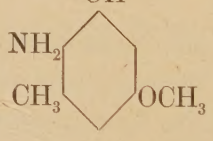



Beim Studium, welchen Einfluß Oxydationsmittel auf obigen Amidokörper hatten, entstanden anfänglich dadurch Schwierigkeiten, daß sich sowohl in Ortho- wie in Parastellung zur Amidogruppe je eine Hydroxylgruppe befand. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, daß die Oxydation gleichzeitig nach zwei Richtungen hin verlief, und man ein Gemisch mehrerer Körper erhielt, was natürlich die Untersuchung sehr erschweren mußte. Um diesen Übelstand zu beseitigen, methylierte F. Henrich jedesmal eine Hydroxylgruppe und schaltete dieselbe so aus der Oxydationswirkung aus. Er erhielt auf diese Weise folgende beiden Amidoderivate:

XI.



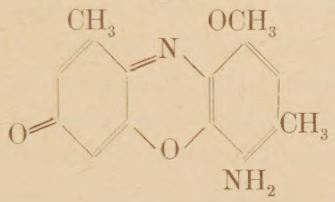

XII.




Die Verbindung XII. ist in dieser Hinsicht bereits studiert. F. Henrich und F. Schierenberg[1]) erhielten durch Estrifikation von Nitrosoorcin mittels Methyl-

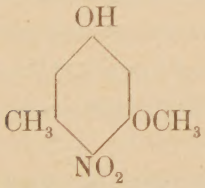
1) Siehe J. f. prakt. Chemie 70, p. 365 (1904).

alkohol und Salzsäure einen Monomethyläther. Dieser gab bei der Reduktion einen Amidoorcinmonomethyläther, welcher sich nicht zu einem Para-Chinon oxydieren ließe. Mithin konnte sich bei der Konstitution dieses Körpers zur Amidogruppe keine Hydroxylgruppe in Parastellung befinden. Es mußte ihm mithin die Formel XII zukommen. Bei seiner Oxydation erhielt F. Schierenberg einen Phenoxazinkörper von der Zusammensetzung:

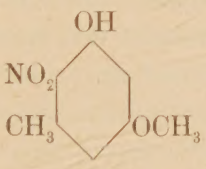



Auf Veranlassung von Herrn Prof. Henrich untersuchte ich das Oxydationsprodukt des Körpers XI. Ich ging vom Orcinmonomethyläther aus. Bei der Nitrierung desselben erhielt ich die von G. Nachtigall[1]) bereits beschriebenen Nitrokörper:

XIII.



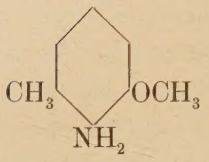

XIV.



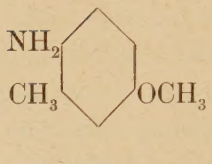

Bei der Reduktion dieser beiden Nitrokörper werden die entsprechenden Amidoorcinmonomethyläther erhalten:

1) Ber. XXXVI, p. 889.

XV.




XVI.



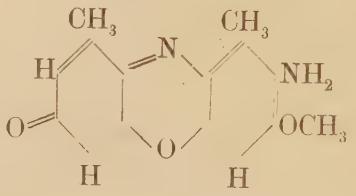

Wie Nachtigall gezeigt hat, lässt sich nur das Reduktionsprodukt des nichtflüchtigen $\beta$-Nitroorcinmonomethyläthers zu einem Para-Chinon oxydieren. Mithin mußte ihm die Formel XV. zukommen. Dagegen ließ sich das Reduktionsprodukt des flüchtigen $\alpha$-Nitroorcinmonomethyläthers nicht zu einem Chinon oxydieren. Ihm mußte also die Formel XVI. zukommen. Dieser letztere Amidokörper ist nun in allen seinen sonstigen Eigenschaften identisch mit dem aus Nitrosoorcin durch Estrifizierung mit Methylalkohol und konz. Salzsäure und nachfolgender Reduktion erhaltenen Amidokörper. Wie schon oben erwähnt, wurde sein Oxydationsprodukt bereits von F. Schierenberg näher untersucht.

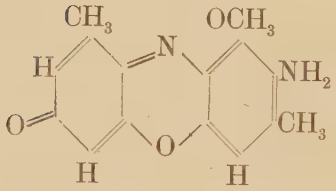
Ich machte nun zum Gegenstand meiner weiteren Untersuchungen den Amidokörper, welchen man bei der Reduktion des nichtflüchtigen $\alpha$-Nitroorcinmonomethyläther erhält. Seine Konstitution entsprach der Formel XV.

Bei meinen Untersuchungen in dieser Hinsicht erwuchsen mir anfangs recht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Zunächst versagte plötzlich ohne sofort ersichtliche Ursache die Nitrierung des Orcinmonomethyläthers, obwohl ich die Vorschrift Nachtigalls aufs genaueste eingehalten hatte und bis dahin stets gute Resultate nach derselben erzielt hatte. Nach

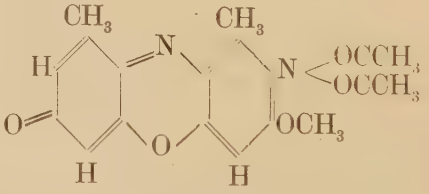
vielen Versuchen fand ich, daß rote rauchende Salpetersäure die Nitroderivate stets in guter Ausbeute lieferte, farblose rauchende Salpetersäure dagegen nicht. Die Nitrierung wird also durch die Stickoxyde und nicht durch die Salpetersäure allein bewirkt. Ich habe daraufhin die besten Nitrierungsbedingungen ausprobiert, und die jetzt gegebene Vorschrift dürfte wohl niemals versagen. Sodann entstanden weitere Schwierigkeiten bei der Untersuchung des Oxydationsproduktes des β-Amidoorcinmonomethyläthers selbst. Bei Versuchen, dasselbe durch Umkristallisieren rein zu erhalten, erhielt ich neben langen nadelförmigen Kristallen auch gleichzeitig sechseckige Blättchen. Ich vermutete daher zunächst zwei verschiedene Körper vor mir zu haben. Jedoch zeigte es sich, daß beide Kristalle den gleichen Schmp. 258—260° hatten. Auch konnten beide Kristallformen durch einfaches Umkristallisieren ineinander übergeführt werden. Sie dürften daher wohl keine strukturverschiedene Verbindungen darstellen. Nachdem diese recht erheblichen Schwierigkeiten überwunden waren, konnte die Oxydation des Amidoorcinmonomethyläthers, wie weiter unten genau angegeben, in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff bewirkt werden. Nach einigen Tagen schied sich ein braunroter Körper ab, für den die Vermutung nahelag, daß es ein Phenoxazinkörper sei. Tatsächlich wurde dies sowohl durch die Analyse als auch durch die sonstigen Eigenschaften des erhaltenen Körpers, wie seine Unbeständigkeit gegen Alkali, bestätigt. Der chemische Vorgang bei der Oxydation, welcher im experimentellen Teile genau formuliert ist, ist jedenfalls so, daß sich zunächst ein Parachinonimid

bildet. Dieses setzt sich dann mit einem Molekül unverändertem Amidokörpers zu einem Phenoxazinkörper um, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommen muß:

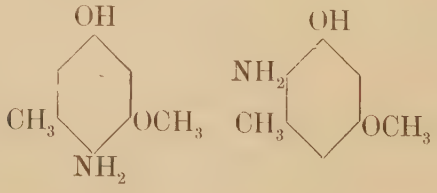




Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnte ich von obigem Phenoxazinkörper ein Acetylderivat erhalten, und zwar, wie die Analyse zeigte, ein Diacetylderivat. Es hat also höchstwahrscheinlich folgende Konstitutionsformel:



Somit entstehen durch Oxydation beider Amidoorcinmonomethyläther:



Phenoxazinderivate. Dadurch erhält die Vermutung, daß in den Farbstoffen des Lackmus und der Orseille Phenoxazinderivate vorliegen, eine neue wesentliche Stütze.

## Experimentelles.

### Darstellung des Orcinmonomethyläthers.

Derselbe wurde nach F. Henrich und Nachtigall durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Orcin in alkalischer Lösung gewonnen. 56 g Orcin wurden in 360 g 10% iger Natronlauge gelöst und 52 g Dimethylsulfat zugegeben. Die sich von selbst erwärmende Reaktionsflüssigkeit wurde $1^1/_2$ Stunde geschüttelt und dann 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der alkalischen Lösung wurde jetzt das alkaliunlösliche durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Nun wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Rohproduckt, welches einer dreimaligen fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Dann siedete alles konstant bei 256—260°. Der Äther stellte eine hellgelbe ölige Flüssigkeit dar. Einmal wurde dieselbe nach mehrtägigem Stehen fest, und so gelang es mir, die bisher nur ölig erhaltene Verbindung, in den kristallinischen Zustand überzuführen. Als bestes Kristallisationsmittel erwies sich ein Gemisch von 8 Teilen Ligroin und 2 Teilen Benzol. Der durch Umkristallisieren gereinigte Körper hatte den Schmp. 63°. Die Analyse ergab:

I. 0,2306 g Subst. gaben: 0,5862 g $CO_2$ u. 0,1500 g $H_2O$.
II. 0,1750 „ „ „ 0,4448 „ „ „ 0,1124 „ „

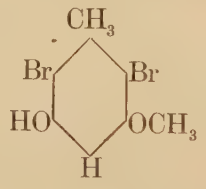
| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_{10}O_2$: |
|---|---|
| I. 69,33 % C, 7,28 % H. | 69,57 % C, 7,25 % H. |
| II. 69,32 % C, 7,18 % H. | |

0,1928 g Subst. gaben 0,2820 g AgJ.

| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_{10}O_2$: |
|---|---|
| 19,31 % $OCH_3$ | 22,46 % $OCH_3$. |

**Bromierung des Orcinmonomethyläthers.**

1 g des kristallisierten Äthers wurden in 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom tropfenweise hinzugefügt bis nicht mehr Entfärbung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion schied sich ein kristallinischer Körper ab. Dieser wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt so farblose Kristalle, welche sich an der Luft jedoch bald etwas röteten. Schmp. 113°. Die Kristalle waren sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol, leicht in Essigäther. Essigsäure löste ebenfalls beim Erwärmen. Der erhaltene Körper entspricht jedenfalls dem Bibromderivat des Orcinmonomethyläthers von der Formel:




0,236 g Subst. gaben: 0,2762 g $CO_2$ u. 0,0552 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_8Br_2O_2$: |
|---|---|
| 31,92 % C, 2,62 % H. | 32,44 % C, 2,70 % H. |

I. 0,1972 g Subst. gaben: 0,2520 g AgBr.
II. 0,2100 „ „ „ 0,2650 „ „

| Gefunden: | Berechnet für $C_7H_8Br_2O_2$: |
|---|---|
| I. 54,38 % Br, | 54,05 % Br. |
| II. 53,70 % Br. | |

**Nitrierung des Orcinmonomethyläthers.**

Bei der Nitrierung des Orcinmonomethyläthers hielt ich mich zuerst an die Vorschrift von Nachtigall, und es gelang mir auch zuerst, seine Vorschrift zu bestätigen. Bei Versuchen in größerem Maßstabe aber stellten sich plötzlich außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten ein. Es ließ sich bei solchen Versuchen mit Wasserdampf nur äußerst wenig flüchtiger Nitrokörper abtreiben, und zurück blieb ein Öl, das absolut nicht erstarren wollte. Ich bemühte mich, durch die weitgehendsten Variationen der Versuchsbedingungen die alte Ausbeute wieder zu erhalten; aber lange Zeit vergebens. Da zeigte es sich, als eine neue rauchende Salpetersäure angewendet wurde, daß plötzlich die alten günstigen Resultate wieder erhalten wurden, und als ich die neue Salpetersäure mit der alten verglich, zeigte es sich an der Rotfärbung, daß die neue Säure wesentlich mehr Stickoxyde enthielt als die alte. Damit war ein Fingerzeig gegeben für die Erzielung dauernd günstiger Resultate. Ich leitete direkt salpetrige Dämpfe in die erste, damals nicht wirksame, Salpetersäure ein, und nun ergab es sich, daß bei der Nitrierung noch günstigere Resultate erhalten wurden, als das früher nach der Vorschrift von Nachtigall möglich war. Ich fand folgende Versuchsbedingungen als die besten: 21 g Orcinmonomethyläther werden in 600 ccm absoluten Äther gelöst, auf 0° abgekühlt und tropfenweise 10 g rote rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,515) zugegeben. Dann wird auf dem Wasserbade 40 Minuten lang unter Rückfluß gekocht, 200 ccm Wasser hinzugefügt und der Äther abdestilliert. Mit Wasserdämpfen wurde jetzt der flüchtige *a*-Nitroorcinmonomethyläther überge-

trieben. Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit enthielt den nichtflüchtigen β-Nitroorcinmonomethyläther, welcher nach dem Erkalten eine teils kristallinische, teils krümelige Masse bildete. Der nichtflüchtige Nitrokörper entstand in einer Ausbeute von 15—16 g Rohprodukt. Er wurde aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Ligroin umkristallisiert und schmolz in reinem Zustande bei 129—131°.

**Reduktion des β-Nitroorcinmonomethyläthers.**

2,8 g Nitrokörper wurden in wenig Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von 13 g Zinnchlorür in 30 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Zuerst trat bei der Reduktion dunkelgrüne, dann braunrote Färbung auf. Nach vollendeter Reduktion wurde der Alkohol abgekocht, und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, und, da sie noch zinnhaltig waren, in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff hiervon befreit. Die Lösung des Chlorhydrates wurde zunächst im Schwefelwasserstoffstrome, dann im Vakuum abgedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus verdünnter Salzsäure (1 + 2) umkristallisiert. 2,8 g Nitrokörper ergaben 2,2 g Chlorhydrat.

0,2044 g Subst. gaben: 0,1536 g AgCl.

| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_{12}O_2NCl$: |
|---|---|
| 18,58 % Cl, | 18,52 % Cl. |

**Oxydation des β-Amidoorcinmonomethyläthers.**

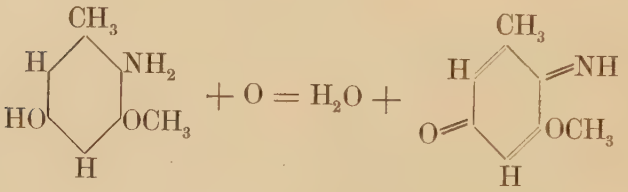
3 g des Chlorhydrates wurden in 120 ccm Wasser gelöst; die Lösung wurde filtriert und durch Eisstückchen gekühlt. Dann wurde eine Lösung von 2,2 g 81 %igem Kaliumhydroxyd (= 2 Molekülen KOH) in

30 ccm Wasser hinzugegeben. Die Lösung blieb jetzt 3—4 Tage in einer offenen flachen Schale stehen. Es schied sich ein braunroter Körper ab, und deutlich wurde Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen. Gleichzeitig bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, welche durch öfteres Umrühren zerstört wurde. Nach etwa 4 Tagen wurde mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und abgesaugt. 3 g Chlorhydrat ergaben 1.4 g Niederschlag. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kalk erhielt man ein dunkelbraunes, fast schwarzgefärbtes Pulver. Dasselbe war in Benzol, Chloroform, Essigäther, Amylacetat und Aceton mit hochroter Farbe schwer löslich. Alkohol löste es mit schwarzbrauner Farbe; beim Abkühlen dieser Lösung schied sich ein sehr gut kristallinisches Produkt ab. In Methylalkohol war das Pulver mit schmutziggrüner Farbe löslich. In konz. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure löste es sich mit orangeroter Farbe, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten fällt es aus letzterem Lösungsmittel wieder aus. Bromwasserstoffsäure löst mit dunkelroter Farbe. Mit R-Salz kuppelt die diazotierte Lösung nur unwesentlich. Versetzt man die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit, so tritt orange Färbung ein. Beim Kochen dieser Lösung entweicht Stickstoff, die Lösung trübt sich, und beim Erkalten scheiden sich rötliche Flocken ab. Diese waren in Natronlauge mit dunkelroter Farbe löslich.

Das oben beschriebene rohe Oxydationsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es schied sich dabei ein Gemisch von nadelförmigen und blättchenförmigen Kristallen ab, die so verschieden aussahen, daß man sie anfänglich für zwei durchaus verschiedene

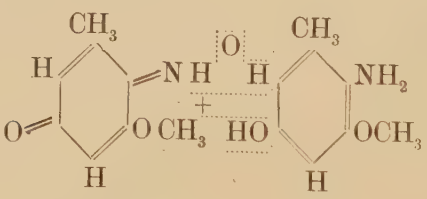
Körper halten mußte. Indessen zeigten beide den gleichen Schmelzpunkt von 258—260°, und es ergab sich, daß die nadelförmigen Kristalle durch erneutes Umkristallisieren in blättchenförmige übergeführt werden konnten, sodaß also beide Modifikationen wohl keine ortsisomeren Körper darstellen dürften.

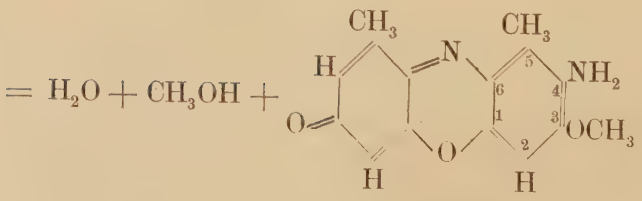
Der Verlauf der Oxydation wird nun primär zu einem Parachinonimid nach folgender Gleichung führen:



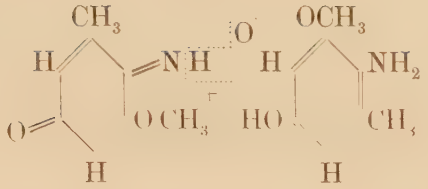
Dann kann die Oxydation einen doppelten Verlauf nehmen, indem sich ein Molekül dieses Chinonimids mit einem Molekül unveränderten Amines umsetzt; und zwar nach folgenden Gleichungen:

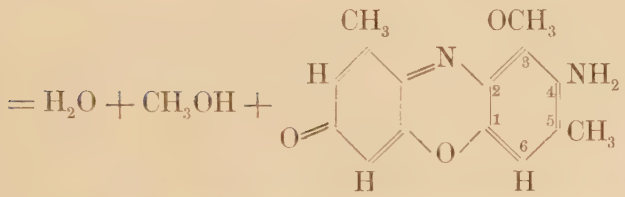
I.





II.





Die Elementaranalyse des Oxydationsproduktes bestätigte diesen Verlauf:

I. 0,2832 g Subst. gaben: 0,6890 g $CO_2$ u. 0,1282 g $H_2O$.
II. 0,1391 „ „ „ 0,3411 „ „ „ 0,0684 „ „
III. 0,1443 „ „ „ 0,3510 „ „ „ 0,0733 „ „

Gefunden:

I. 66,36 % C. II. 66,88 % C. III. 66,34 % C.
5,06 % H. 5,50 % H. 5,68 % H.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:

66,67 % C. 5,18 % H.

0,1444 g Subst. gaben 13,6 ccm N bei 741 mm und 19°.

Gefunden: Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:
10,56 % N. 10,37 % N.

0,1878 g Subst. gaben 0,1626 g AgJ.

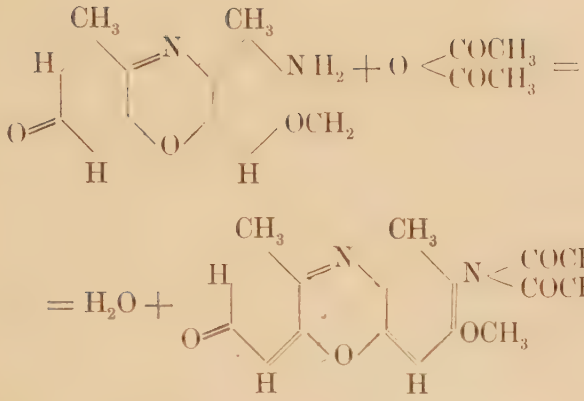
Gefunden: Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:
11,43 % $OCH_3$. 11,48 % $OCH_3$.

Eine Auswahl zwischen der ersten und zweiten Formel konnte natürlich noch nicht getroffen werden. Aber auch in diesem Falle entsteht durch Oxydation des Para-Amidophenols ein Phenoxazinkörper; denn

die Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes, besonders die Unbeständigkeit gegen Alkali u. s. w. stimmen gut auf einen Phenoxazinkörper. Zum Überflusse wurde der Phenoxazinkörper noch acetyliert und zwar in folgender Weise.

**Acetylierung des Phenoxazins.**

0,5 g Phenoxazins wurden in wenig Eisessig gelöst, mit 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde ein Überschuß von Essigsäureanhydrid hinzugegeben und noch einige Zeit über freier Flamme erhitzt. Der abgeschiedene kristallinische Körper wurde abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gereinigt. Nach dem Trocknen stellte er ein hochrotes Pulver dar. Der Schmelzpunkt lag bei 276 °. In Alkohol war es beim Erwärmen mit hochroter Farbe schwer löslich. Ebenso ist es schwer löslich in Essigäther, Benzol und Äther. Leichter lösen Eisessig und Amylacetat in der Wärme. Aus letzterem Lösungsmittel schied er sich beim Erkalten kristallinisch ab. Leicht löslich ist es in Ameisensäure beim Erwärmen, beim Abkühlen schied es sich ebenfalls kristallinisch ab. Konz. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es mit orangeroter Farbe. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht entstand eine violettrote Färbung, die sich anfangs verstärkte, dann aber verblaßte Nach Verdampfen des Alkohols, Zusatz von Wasser und Ansäurem entstand ein roter Niederschlag. Wie die Analyse ergab, liegt ein Diacetylderivat vor, und dürfte daher der chemische Vorgang bei der Acetylierung folgender Formel entsprechen:



0,1401 g Subst. gaben 10,2 ccm N bei 748 mm und 19°.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5N_2$: |
|---|---|
| 8,35 % N. | 7,90 % N. |

## Untersuchung einiger antiker Gläser und Bronzen.

Benutzte Literatur:

H. Blümner, Technologie der Griechen und Römer.

J. Marquardt, Privatleben der Römer.

E. v. Bibra, Bronzen u. Kupferlegierungen der alten und ältesten Völker.

Naturgeschichte des Cajus Plinius secundus.

Die Glasfabrikation wurde schon seit sehr alter Zeit in Ägypten, Assyrien und Phönizien betrieben. Erst in späterer Zeit wurde sie auch in Rom heimisch. Die mir bisher bekannten ältesten Quellen über den Ursprung der Glasfabrikation führen nach Ägypten. Finden wir doch schon in den Gräbern der vierten und fünften Dynastie, also etwa 2450 Jahre v. Chr., Abbildungen, welche uns das Glasblasen sehr deutlich veranschaulichen. Ferner befindet sich im britischen Museum ein Amulet von blauem Glase, bezeichnet

mit dem Namen Nuantef IV., welches nach Fowler[1]) aus dem Jahre 2423—2380 v. Chr. stammt. Wie hieraus ersichtlich, lassen sich die Anfänge der Glasfabrikation bis in die ältesten Zeiten verfolgen. Lange Zeit war es den Ägyptern nur möglich, opakes oder Porzellanglas darzustellen. Erst in späteren Zeiten, etwa im 7. Jahrhundert v. Chr., gelangten sie auch dazu, durchscheinendes oder Hornglas und weißes durchsichtiges Kristallglas zu fabrizieren. Namentlich in Alexandrien, wo sich ein sehr gutes Material fand, gelangte die Glasfabrikation zur großen Blüte und bildete einen berühmten Ausfuhrartikel Ägyptens.

Weniger bedeutend entwickelte sich die Glasfabrikation in Assyrien. Nach den gemachten Funden beschränkte sich die dortige Fabrikation auf die Herstellung von glasierten Tiegeln, kleinen Glasstücken und Perlen. Zwar sind in Ninive auch Gefässe von Glas gefunden worden; doch sind dieselben nach Fröhner phönizischen Ursprungs.

Durch die Phönizier, denen bekanntlich Plinius die Erfindung des Glases zuschreibt, gelangten die ersten Glassachen, wie Perlen und Schmucksachen, nach dem Westen und Norden Europas. Ob es sich hier um eine eigene Fabrikation der Phönizier handelt, oder ob dieselben nur die Vermittler zwischen Ägypten und dem Abendlande gemacht haben, ist fraglich. Das Hauptverdienst der Phönizier besteht aber jedenfalls darin, daß sie einen, ihnen zu Gebote stehenden besonders geeigneten Sand, welcher sich zwischen Ptolemais und Tyrus an der Mündung des Flusses Belus fand, zur Herstellung eines weißen durchsichtigen

1) Fowler in der Zeitschr. „Archaeologia“ (1880) p. 80.

Glases benutzten. Als Hauptsitz der phönizischen Glasfabrikation galt Sidon, weniger bedeutend war Tyrus.

Schon in sehr früher Zeit wurden aus dem Orient Glaswaren, besonders Perlen, Schmucksachen und Salbenfläschchen von opakem Glase nach Italien eingeführt. Die Kenntnis der Glasfabrikation verbreitete sich wahrscheinlich von Ägypten nach Griechenland und kam von dort über Rom zu den übrigen Teilen Europas. Gläserne Hausgeräte, wie Becher, Flaschen und Kannen, finden sich erst zu Ciceros Zeiten und galten im damaligen Rom noch als kostbare Luxusgegenstände. Als Hauptbezugsquelle kam Alexandrien für Italien in Betracht. Die Glasfabrikation selbst, besonders der feineren Ware, taucht erst spät in Italien auf; zuerst finden wir sie in Campanien, dann auch in Rom. Um welche Zeit dies geschah, hat sich nicht feststellen lassen. Die ersten römischen Glashütten sollen in der Nähe des Flaminischen Zirkus errichtet worden sein. Die dort beschäftigten Arbeiter sind höchstwahrscheinlich von Ägypten gekommen. Unter der Herrschaft des Tiberius bildete sich alsdann eine Gesellschaft von Glasbläsern in Rom, denen eine eigene Straße zu ihren Zwecken angewiesen wurde. Jedoch war ihre Produktion eine geringe und von wenig Wert, obschon damals hohe Preise für Glas gezahlt wurden. Erst im Jahre 220 n. Chr. machte die Glasfabrikation in Rom bedeutende Fortschritte. Der Gebrauch des Glases hat sich dann sehr ausgebreitet und ist bald allgemein geworden. Zu dieser Zeit steigerte sich auch die Glasproduktion so bedeutend, daß sie mit einer Steuer belegt wurde. Über die Glasfabrikation im alten Rom berichtet uns Plinius. Nach ihm nahm man

Sand und ägyptische Soda, und zwar 1 Teil Sand auf 3 Teile Soda, nebst Braunstein, der nach Plinius als Flußbeförderungsmittel zugesetzt wurde, sowie, wenn erforderlich, Zusätze von färbenden Oxyden. Dieses Gemenge wurde zunächst in einem mit dem eigentlichen Schmelzofen zusammenhängenden Vorofen zusammengefrittet. Man erhielt so eine dunkle, stark kaustische Masse, die „Fritte“ (hammonitrum). Diese gelangte dann in den eigentlichen, mit gedörrtem Holz geschürten, Glasofen, wurde hier geschmolzen und dann an der Pfeife ausgearbeitet oder gegossen.

Über die verschiedenartige Behandlung des Glases bei seiner Verarbeitung zu Glasgefäßen, Geräten, Schmucksachen u. s. w. finden wir bei den alten Schriftstellern nur sehr spärliche Nachrichten. Aber die noch zahlreich erhaltenen Reste antiker Glasarbeiten lehren uns, daß man sich auch schon im Altertume darauf verstand, das Glas zu blasen, zu gießen, zu pressen, zu schleifen, zu gravieren u. s. w. Die Tätigkeit des Glasblasens finden wir mehrfach auf ägyptischen Wandgemälden, zum Teil aus sehr früher Zeit, dargestellt. Zweifellos entsprach das Verfahren der Alten durchaus dem heutigen. Der Arbeiter nahm mit der Pfeiffe — einem eisernen Rohre — eine genügende Menge Glasmasse aus dem Schmelzofen, erzeugte durch Blasen eine Höhlung in der Glasmasse und erweiterte dieselbe unter beständigem Schwenken durch weiteres Blasen. Alsdann wurde durch Rollen auf eisernen Platten und durch Bearbeitung mit Werkzeugen, wie Zangen, dem Gefässe die gewünschte Gestalt gegeben. Während der ganzen Operation mußte natürlich die Glasmasse durch häufiges Anwärmen in glühendem Zustande erhalten werden. Nachdem das Gefäß soweit hergestellt

war, wurden dann noch einzelne Teile, welche durch Blasen nicht hergestellt werden konnten, wie z. B. Fuß und Henkel, besonders geformt und in glühendem Zustande an den Hauptteil des Gefäßes angeschmolzen.

Daß die Alten es auch verstanden haben, ihrem Glase die mannigfachsten und prächtigsten Farben zu geben, zeigen uns besonders die Nachahmungen von Edelsteinen, die sogen. Glaspasten, welche sich in großer Anzahl in unseren Gemmensammlungen finden. Dieselben sind oft so täuschend imitiert, daß sie oft nur schwer von echten Edelsteinen zu unterscheiden waren. Aber nicht nur Ringsteine und Perlen wurden aus derartig gefärbten Glasmassen hergestellt, sondern auch Gefäße, namentlich in Nachahmung von Marmor, Sardonyx, Chalcedon und Achat. Viele derartige Gefäße hat man lange Zeit als wirklich aus Edelsteinen geschnitten gehalten und sind dieselben erst spät als unecht erkannt worden. Neben den gefärbten Gläsern wurde aber auch farbloses Glas[1]) sehr geschätzt und von den alten Schriftstellern gerühmt, da es dem Kristall am nächsten komme, wodurch es Gold und Silber als Trinkgerät verdrängt habe.

Als Zusätze zur Glasschmelze, welche nur zur Färbung des Glases gedient haben können, erwähnt Plinius: Buntglänzende Steinchen, Muschelschalen und Kupfer. Von sonstigen Materialien, deren sich die Alten zur Färbung des Glases bedienten, ist besonders noch die Eisenerde zu erwähnen. Nach Ansicht von Beckmann soll man mit Eisenerde alle Nüancen der roten, violetten, gelben und auch der blauen Farbe erzielt

1) Vgl. auch Römische Altertümer, Sammlung C. C. Niessen von Dr. Kisa, Köln 1896, p. VI.

haben[1]). Für blaue Gläser kommt außerdem noch Kobalt in Betracht.

Die meisten römischen Gläser zeigen nun eine mehr oder weniger stark grüne Färbung. Bei Untersuchung eines solchen Glases, das sicher römischen Ursprungs war, fand F. Henrich außer den üblichen Bestandteilen der Gläser neben Eisen auch Mangan. Es erhob sich nun die Frage, ob die grüne Farbe, die man bei den meisten römischen Gläsern findet, von dem ersten oder zweiten Elemente herrührte. Da sich in der Literatur ein experimenteller Beweis für das eine oder andere Element nicht fand, so führte ich auf Veranlassung von Herrn Professor F. Henrich verschiedene Analysen derartig gefärbter Gläser aus. Herr Landesbauinspektor Jacobi jun. in Homburg v. d. H. stellte uns in liebenswürdiger Weise zu diesem Zwecke eine ganze Anzahl von Glasscherben zur Verfügung, die sich bei Ausgrabungen auf der Saalburg gefunden hatten und sicher römischen Ursprungs waren. Neben ganz farblosen und fast undurchsichtigen dunkelgrün gefärbten Gläsern fanden wir alle Übergänge von einem Extrem ins andere. Für unsere Untersuchungen wählten wir vier Proben aus, die eine Reihe von ganz farblosem über ganz schwach und mäßig grün gefärbtem bis zu ganz undurchsichtigem dunkelgrünen Glase bildeten. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Farbloses römisches Glas:

Dasselbe wird von Jacobi als Glas von römischem Gefäße (Saalburg) bezeichnet. Scheinbar der untere Teil eines schalenartigen Gefäßes mit angeschmolzenem Fusse. Letzterer bestand aus einer Glassorte, die ver-

1) Vgl. auch Weismann, „Fränkische Sammlungen“ 1755, Bd. I, p 202ff.

schieden von der Hauptscherbe war. Er wurde vernachlässigt. Das Glas des oberen Teiles zeigte einen ganz schwach grünlichen Schimmer. Es war klarer, stärker brechend und weniger blasig als das zweite farblose römische Glas; dennoch zeigten sich hier und da Bläschen in der Glasmasse.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 1,1063 g Subst. gaben: | 0,7412 g $SiO_2$ | = 67,00 % $SiO_2$ |
| | 0,0466 g $Al_2O_3$ | = 4,21 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0054 g $Fe_2O_3$ | = 0,49 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0610 g CaO | = 6,75 „ CaO |
| | 0,1648 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,54 „ MgO |
| | 0,0043 g $Mn_3O_4$ | = 0,36 „ MnO |
| 0,6322 g Subst. gaben: | 0,2998 g $Na_2SO_4$ | = 20,67 „ $Na_2O$ |
| | | 100,02 %. |

II. Farbloses römisches Glas:

Dasselbe wird von Jacobi als Glas von römischem Gefäß (Saalburg) bezeichnet. Es erscheint farblos gegen die grünen anderen Gläser, zeigt aber auf der Bruchfläche einen deutlich grünen Schimmer, der wesentlich stärker ist als bei dem ersten farblosen Glase. Die Außen- und Innenseite zeigte beim Daraufsehen einen schwach bläulichen Schimmer. Beim näheren Ansehen, besonders mit der Lupe, zeigte sich das Glas mit Blasen durchsetzt.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,7815 g Subst. gaben: | 0,5356 g $SiO_2$ | = 68,54 % $SiO_2$ |
| | 0,0145 g $Al_2O_3$ | = 1,85 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0037 g $Fe_2O_3$ | = 0,48 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0504 g CaO | = 6,45 „ CaO |
| | 0,0141 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,65 „ MgO |
| 0,850 g Subst. gaben: | 0,4205 g $Na_2SO_4$ | = 21,61 „ $Na_2O$ |
| | | 99,58 %. |

III. Hellgrünes römisches Glas:

Von Jacobi ebenfalls als Glas von römischem Gefäße (Saalburg) bezeichnet.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,5730 g Subst. gaben: | 0,3978 g $SiO_2$ | = 69,44 % $SiO_2$ |
| | 0,0217 g $Al_2O_3$ | = 3,79 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0047 g $Fe_2O_3$ | = 0,82 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0374 g CaO | = 6,53 „ CaO |
| | 0,0100 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,63 „ MgO |
| 0,7852 g Subst. gaben: | 0,3363 g $Na_2SO_4$ | = 18,71 „ $Na_2O$. |
| | | 99,92 %. |

IV. Dunkelgrünes römisches Glas, fast undurchsichtig.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,8176 g Subst. gaben: | 0,5440 g $SiO_2$ | = 66,54 % $SiO_2$ |
| | 0,0159 g $Al_2O_3$ | = 1,95 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0143 g $Fe_2O_3$ | = 1,74 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0496 g CaO | = 6,07 „ CaO |
| | 0,0086 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,38 „ MgO |
| 0,9942 g Subst. gaben: | 0,5401 g $Na_2SO_4$ | = 23,73 „ $Na_2O$ |
| | | 100,41 %. |

Ferner analysierte ich als Stichproben noch folgende beiden römischen Gläser:

V. Helles, fast farbloses römisches Glas.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,7600 g Subst. gaben: | 0,5151 g $SiO_2$ | = 67,78 % $SiO_2$ |
| | 0,0101 g $Al_2O_3$ | = 2,12 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0037 g $Fe_2O_3$ | = 0,48 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0512 g CaO | = 6,74 „ CaO |
| | 0,0135 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,64 „ MgO |
| 0,7830 g Subst. gaben: | 0,3894 g $Na_2SO_4$ | = 21,72 „ $Na_2O$ |
| | | 99,48 %. |

VI. Hellgrünes römisches Glas.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 0,8012 g Subst. gaben: | 0,5412 g $SiO_2$ | = 67,55 % $SiO_2$ |
| | 0,0327 g $Al_2O_3$ | = 4,08 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0047 g $Fe_2O_3$ | = 0,59 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0541 g CaO | = 6,74 „ CaO |
| | 0,1194 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,54 „ MgO |
| 0,6322 g Subst. gaben: | 0,2998 g $Na_2SO_4$ | = 20,67 „ $Na_2O$ |
| | | 100,17 %. |

Wie vorstehende Analysen beweisen, geht ein Wachsen des Eisengehaltes mit der sich verdunkelnden Nüance der Gläser Hand in Hand. Dagegen waren nur in dem farblosesten Glas quantitativ bestimmbare Mengen Mangan nachweisbar, während die gefärbten Gläser dieses Element nicht enthielten. Wir können daraus folgenden Schluß ziehen: Die grüne Färbung der römischen Gläser ist durch die Verbindungen des Eisens bedingt.

Nun ist es auffällig, daß das Mangan in dem farblosesten Glase unter den angewendeten Versuchsbedingungen in nachweisbarer Menge vorhanden ist, nicht aber in den gefärbten Proben. Man kann daraus auf die Herstellung der farblosen römischen Gläser einen Schluß ziehen. Heutzutage stellt man meist farbloses Glas her und setzt bekanntlich als Entfärbungsmittel Braunstein zu der Fritte hinzu. Der geringe Mangangehalt der farblosen römischen Gläser scheint also darauf hinzuweisen, daß auch schon die alten Römer sich desselben Entfärbungsmittels wie die heutige Technik bedienten.

Wie uns ferner die vorstehenden und alle mir

bekannten Analysen zeigen, bedienten sich die Alten zur Herstellung ihrer Gläser der Soda. Sie stellten ausschließlich Natrongläser dar. Erst im Mittelalter, als die Glasfabrikation sich über den ganzen europäischen Kontinent verbreitete, wurden auch Kaligläser hergestellt. Die verwandte Pottasche wurde ausschließlich aus der Asche der Landpflanzen, speziell aus Holzkohle durch Auslaugen und Eindampfen der gewonnenen Lösung fabriziert. Bei dem damaligen Waldreichtum des Kontinentes war natürlich die so gewonnene Pottasche bedeutend wohlfeiler als Soda, welche aus den Küstenländern importiert werden mußte. Aber die Verminderung der Wälder, die im allgemeinen auf diese Weise nicht nur zur Bereitung von Pottasche verwendet wurden, sondern die auch als Brennstoff zum Glasschmelzen selbst dienten, führte später dahin, daß die meisten derartigen Glasfabriken, in denen nur Kaliglas hergestellt wurde, eingingen. Man griff wieder zur Soda und verfertigte Natronglas.

Durch diese Tatsache ist uns nun in der chemischen Analyse ein Mittel in die Hand gegeben, bei mittelalterlichen Gläsern zu bestimmen, ob sie einer früheren oder späteren Zeitperiode des Mittelalters angehören. Enthält ein solches Glas hauptsächlich Kalium, so dürfte es der ersten Periode der Glasfabrikation des Mittelalters angehören, bei vorwiegendem Natriumgehalt einer späteren Zeitperiode. Ich hatte Gelegenheit, eine Glasschlacke und ein Glas, welche beide nach Jacobi bestimmt mittelalterlichen Ursprungs waren, zu analysieren. In der Glasschlacke war nur Natrium nachzuweisen, während das Glas neben viel Natrium auch wenig Kalium und Lithium enthielt. Beide dürften also wohl der letzten Periode des Mittel-

alters angehören. Die Analyse des Glases ergab, abgesehen von den Alkalien, folgendes Resultat:

| | | |
|---|---|---|
| 0,8899 g Subst. gaben: | 0,5265 g $SiO_2$ | = 59,17 % $SiO_2$ |
| | 0,0407 g $Al_2O_3$ | = 4,58 „ $Al_2O_3$ |
| | 0,0043 g $Fe_2O_3$ | = 0,48 „ $Fe_2O_3$ |
| | 0,0085 g $Mn_3O_4$ | = 0,89 „ MnO |
| | 0,1810 g CaO | = 2,03 „ CaO |
| | 0,0905 g $Mg_2P_2O_7$ | = 0,38 „ MgO. |

Anschließend an vorstehende Untersuchung römischer Gläser analysierte ich auch verschiedene antike Bronzen. Dieselben sind ebenfalls bei Ausgrabungen auf der Saalburg gefunden worden und nach Jacobi sicher römischen Ursprungs.

Daß auch bei den Alten die Bronzen eine sehr vielseitige Verwendung, wie zur Herstellung von Waffen, Schmucksachen, Statuen und auch Hausgeräten fanden, lehren uns die zahlreichen Funde antiker Bronzearbeiten. Trotzdem finden wir bei den alten Schriftstellern nur sehr spärliche und ungenaue Nachrichten über Bereitung und Zusammensetzung der verschiedenen Metalllegierungen, und geben uns in dieser Beziehung die in neuerer Zeit vielfach vorgenommenen chemischen Untersuchungen antiker Bronzen bedeutend mehr Aufschluß. Für die Zusammensetzung einer Bronze für Statuen und Inschriftentafeln gibt uns Plinius[1]) folgende Vorschrift: Zu geschmolzenem reinen Kupfer setzt man ein Drittel gebrauchtes Kupfer und noch $12^1/_2$ Pfund Silberblei (plumbum argentarium) hinzu. Wie leicht ersichtlich, ist diese Vorschrift sehr ungenau. So erwähnt Plinius gar keinen Zinnzusatz, welches Metall aber in fast allen antiken Bronzen mehr oder weniger

1) Plinius XXXIV, 97.

enthalten ist. Dieses läßt sich nur so erklären, daß Plinius entweder unter gebrauchtem Kupfer eine stark zinnhaltige Bronze versteht, oder aber daß er irrtümlicherweise für plumbum album, d. i. Zinn, plumbum argentarium gesetzt hat. An verschiedenen Bronzesorten erwähnt Plinius zunächst die delische und äginetische Bronze, beide ursprünglich mehr für Hausgeräte, später aber auch für Statuen verwandt. Sowohl die Bronze von Delos wie von Ägina waren auch außerhalb ihrer Produktionsorte berühmt und bildeten einen wichtigen Handelsartikel beider Inseln. Am berühmtesten war jedoch das korinthische Erz. Die Vorschrift zur Herstellung dieser Bronze muß schon frühzeitig verloren gegangen sein. Eine Sage berichtet uns, daß sie bei der Zerstörung Korinths durch Mummius durch Zusammenschmelzen von goldenen, silbernen und kupfernen Geräten entstanden sei. Plinius unterscheidet drei Arten dieser Bronze: Eine goldgelbe mit hohem Goldgehalt, eine weißliche, durch ihren hohen Silbergehalt ausgezeichnet, und endlich eine dritte Sorte, in der alle drei Metalle in gleichem Verhältnis gemischt waren.

Wie Bibra und Philipps nachgewiesen haben, sind die Hauptbestandteile der römischen Kupferlegierungen: Kupfer, Zinn und Blei. Einen Zinkgehalt finden wir bei römischen Bronzen erst in der Zeit von 30 v. Chr. bis 200 n. Chr. Der bisweilen vorkommende geringe Gehalt an Nickel, Kobalt und Eisen, ferner auch an Edelmetallen, dürfte wohl nur als zufällige Beimengung zu betrachten sein.

Bei den von mir analysierten Bronzen waren nur Kupfer, Zinn und Blei in wägbaren Mengen nachweisbar. Von besonderem Interesse dürfte die Analyse

einer silberfarbigen Bronzemischung sein, die sich häufig auf der Saalburg und anderen Kastellen fand. Jacobi bezeichnet sie als „Weißmetall“. Sie enthielt kein Silber, sondern vorzugsweise Blei. Sodann stand mir eine prähistorische Bronze zur Verfügung, die zum großen Teil in Patina übergegangen war. Ich trennte beide und analysierte sie, um zu sehen, wie die ursprüngliche Metallmischung verändert worden war. Außer der quantitativen Bestimmung der Metalle bestimmte ich in der Patina noch den Gehalt an Feuchtigkeit und Kohlensäure. Zu weiteren Bestimmungen langte leider das Material nicht, und war es daher nicht möglich, einen bestimmten Schluß zu ziehen, inwieweit die Metalle als solche oder als basische Salze in der Patina enthalten waren. Auch auf mikroskopischem Wege konnte man keine verschiedenen Individuen in der Patina nachweisen. Zinn- und Bleigehalt sind in Kern und Patina fast die gleichen. Es ist somit vorzugsweise das Kupfer verändert worden. Nachfolgend die Resultate meiner Analysen:

I. Weißmetall:

1,0672 g Subst. gaben: 0,0321 g $SnO_2$ = 2,37 % Sn
0,9892 g $Cu_2S$ = 73,96 „ Cu
0,3778 g $PbSO_4$ = 24,17 „ Pb

100,50 %.

0,5800 g Subst. gaben: 0,0174 g $SnO_2$ = 2,37 % Sn
0,5348 g $Cu_2S$ = 73,65 „ Cu
0,2052 g $PbSO_4$ = 24,16 „ Pb

100,18 %.

II. Bronze:

0,4912 g Subst. gaben: 0,0080 g $SnO_2$ = 1,28 % Sn
0,0994 g $PbSO_4$ = 13,82 „ Pb
0,5220 g $Cu_2S$ = 84,87 „ Cu
99,97 %.

0,3560 g Subst. gaben: 0,0050 g $SnO_2$ = 1,11 % Sn
0,0704 g $PbSO_4$ = 13,51 „ Pb
0,3796 g $Cu_2S$ = 85,16 „ Cu
99,78 %.

III. Bronze mit Patina:

a) Kern:

0,6490 g Subst. gaben: 0,0198 g $SnO_2$ = 2,4 % Sn
0,0028 g $PbSO_4$ = 0,29 „ Pb
0,7888 g $Cu_2S$ = 97,09 „ Cu
99,78 %.

b) Patina:

0,3974 g Subst. gaben: 0,0116 g $SnO_2$ = 2,29 % Sn
0,0016 g $PbSO_4$ = 0,27 „ Pb
0,1624 g $Cu_2S$ = 32,64 „ Cu

0,3904 g Subst. gaben: 0,0684 g $H_2O$ = 17,52 „ $H_2O$
0,0260 g $CO_2$ = 6,66 „ $CO_2$.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. F. Henrich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber Herrn Professor Dr. F. Henrich für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Ich, Paul Roters, wurde geboren am 18. August 1877 zu Cöln a. Rh. als Sohn des verstorbenen Kaufmann Hubert Roters und seiner Gattin Amalie, geb. Richters. Ich bin kath. Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit. Besuchte das Gymnasium zunächst in Cöln a. Rh., dann in Brilon in Westfalen. Mit dem Zeugnis für Obersekunda trat ich am 1. April 1895 in die Apothekerlehre ein. Ostern 1898 bestand ich zu Cöln a. Rh. das Apothekergehilfenexamen. Die nächsten drei Jahre war ich als Apothekergehilfe tätig in Eitorf a. Sieg und Frankfurt a. M. Sommersemester 1901 bezog ich die Universität Erlangen und bestand daselbst im Wintersemester 1902 mein pharmazeutisches Staatsexamen mit „sehr gut“. Alsdann beschäftigte ich mich weitere sechs Semester mit naturwissenschaftlichen Studien und der Anfertigung vorstehender Arbeit, welche ich im Sommersemester 1906 beendete.